

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 7月22日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-212987

[ST.10/C]:

[JP2002-212987]

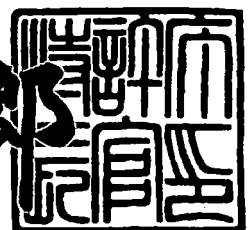
出 願 人
Applicant(s):

トヨタ自動車株式会社
株式会社豊田自動織機

2003年 6月 3日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3043002

【書類名】 特許願

【整理番号】 1023952

【提出日】 平成14年 7月22日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01B 3/00
F17C 11/00

【発明の名称】 水素貯蔵容器

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 森 大五郎

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 木村 良雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 仁藤 丈裕

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 金原 雅彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 篠澤 民夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機内

【氏名】 藤 敬司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織

機内

【氏名】 久保 秀人

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000003218

【氏名又は名称】 株式会社豊田自動織機

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100087871

【弁理士】

【氏名又は名称】 福本 積

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709208

【包括委任状番号】 9100538

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素貯蔵容器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素を吸蔵した水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器において、前記容器内に存在する空隙部に、前記水素貯蔵容器が置かれた温度における前記水素吸蔵合金の有する水素ガスのプラトー平衡圧を超える圧力の水素ガスが充填されていることを特徴とする前記水素貯蔵容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素の貯蔵量を、従来よりも著しく高めることができる水素貯蔵容器に関する。

【0002】

【従来の技術】

水素は、燃焼によって二酸化炭素を発生しないことから、クリーンな燃料として注目されており、従来から水素の貯蔵及び運搬等に関する検討が行われてきた。水素を貯蔵、運搬する方法としては、高压ガスボンベによるものが一般的であるが、ガスボンベは重く、またガスボンベの単位容積当たりの貯蔵能力も実用上の限界があり、大きな水素貯蔵効率の向上は期待できない。なお、本明細書中において、水素貯蔵効率とは、水素貯蔵容器の内容容積の単位体積当たりの水素貯蔵量をいう。

【0003】

単位体積当たりの水素貯蔵能力が高い方法として、水素吸蔵合金を用いる水素貯蔵方法が知られている。水素吸蔵合金は、常圧付近の圧力で水素を貯蔵することができ、しかも、水素を常温常圧における体積の1000分の1程度に縮小して貯蔵できることが知られている。従来、この特徴を生かし、水素吸蔵合金は、常圧付近での水素の貯蔵・運搬のための水素吸蔵材料として用いられてきた。

【0004】

ところで、水素吸蔵合金は、水素を吸蔵する前後の体積変化が大きく、水素を

吸蔵することによって体積が約 3 0 % 程度膨張することが知られている。さらに表面積を大きくするために、水素貯蔵材料として用いる水素吸蔵合金は粉末であるのが一般的であり、また、たとえ当初に粒子径の大きな水素吸蔵合金を用いても、水素の吸蔵・放出に伴う水素吸蔵合金自身の膨張・収縮によって、最終的には粉末になる。粉末になった水素吸蔵合金が、水素貯蔵容器中で水素吸蔵時に膨張するとき、この粉末は流動性を有さず移動しにくいため、局所的に容器に大きな圧力がかかり、容器が破壊されるおそれがある。そこで、従来、水素吸蔵材料として水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器においては、水素吸蔵合金の体積の膨張を考慮し、水素吸蔵合金が充填されていない水素貯蔵容器内空間（以下「空隙部」という。）が存在することが必須であり、さらに、この体積膨張時に水素吸蔵合金粉末が移動しにくいことによって、容器に局所的な大きな圧力がかかることを防止するために、実際には水素吸蔵合金の膨張を考慮した体積よりも、さらに大きな体積の空隙部が必要である。すなわち、通常は、水素貯蔵容器の内容容積に対して、体積で 4 0 ~ 6 0 % 程度の水素吸蔵合金しか充填することができず、残る 6 0 ~ 4 0 % は空隙部としなければならなかった。これまで、当業者には、この空隙部は水素の貯蔵のためには無駄な空間として認識されており、水素貯蔵容器内の水素貯蔵密度を高くできない 1 つの原因とされていた。なお、本明細書中でいう水素吸蔵合金の体積は、嵩密度に基づく体積ではなく、真密度に基づく体積である。

【 0 0 0 5 】

上記問題を解決すべく、例えば、特公昭 6 3 - 1 0 0 8 1 号公報では、水素吸蔵合金にあらかじめ水素を吸蔵させた後で水素貯蔵容器に充填することにより、容器の内容容積に対して空隙部の割合を著しく低下させ、水素の効率的な貯蔵・輸送をする方法が開示されている。しかしながら、この方法は水素貯蔵容器内容積の単位体積当たりの水素の貯蔵量を増加させることはできるが、水素吸蔵合金の充填量の増加による質量増加によって水素貯蔵容器が重くなるため、車載用等、軽量化が求められる用途には必ずしも適していない。

【 0 0 0 6 】

また、従来、水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器においては、高圧ガスとして

の取り扱いを避けたいという観点から、水素貯蔵容器への水素充填は、プラトー平衡圧を超えた水素を充填しても水素貯蔵合金内部への水素貯蔵量は増えないことから、水素吸蔵合金の有する、水素吸蔵温度における水素ガスのプラトー平衡圧程度あるいはそれ以下の圧力の水素ガスを水素貯蔵容器に導入して水素貯蔵合金に水素吸蔵させ、水素吸蔵合金による水素吸蔵が終了しても、前記のプラトー平衡圧を超える水素ガスを水素貯蔵容器に充填することは行われていなかった。すなわち、従来公知の水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵方法及び水素貯蔵容器は、いずれも高圧での水素貯蔵を避け、常温でのプラトー平衡圧が0～1 MPa（ゲージ圧）の範囲に収まるようにチューニングが施された上で、水素吸蔵合金の有する水素ガスのプラトー平衡圧以下に水素貯蔵容器内の水素圧をおさえて水素を貯蔵・輸送する方法について検討されたものに限られている。これは、常圧付近でも水素を吸蔵できる水素吸蔵合金の性質を最大限利用しようとする発想に基づき、かつ水素貯蔵容器を高圧容器として取り扱う必要を避けるためである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、水素吸蔵合金を用いて高い水素貯蔵効率を有し、かつ、容器の質量が大きくなり、車載用途等に適した水素貯蔵容器を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の水素貯蔵容器は、水素を吸蔵した水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器において、前記容器内に存在する空隙部に、前記水素貯蔵容器が置かれた温度における前記水素吸蔵合金の有する水素ガスとのプラトー平衡圧を超える圧力の水素ガスが充填されていることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の水素貯蔵容器は、水素吸蔵合金を用い、常圧付近で水素を貯蔵・運搬するために従来検討されてきた水素吸蔵容器と著しく異なる発想に基づくものであって、常圧付近での水素貯蔵に拘泥せず、上述の通り、従来無駄な空間と考え

られてきた水素貯蔵容器内の空隙部を積極的に利用して水素の貯蔵効率を著しく高め、かつ、車載用途に適するように容器全体の質量をできる限り大きくしないことを目的とし、種々検討の結果、完成したものである。

【 0 0 1 0 】

本発明の水素貯蔵容器の縦断面図を概念的に図 1 に示すが、本発明はこれに限定されない。本発明の水素貯蔵容器 1 0 は、耐圧容器 2 0 の中に、水素吸蔵合金 3 0 を内蔵し、この水素吸蔵合金 3 0 に水素を吸蔵させるとともに、この容器内の空隙部 4 0 に水素吸蔵合金の有する水素ガスのプラトー平衡圧を超える圧力の水素ガス（以下「圧縮水素」という。）が充填されているものである。図 1 には、さらに水素ガスの出入口 5 0、及び水素ガスの出入りを制御するためのバルブ 6 0 を示したが、これらは例示であり、必要に応じて他の装置と置換することができ、また、図示されていない他の装置を付加することができる。また、上記「プラトー平衡圧」とは、プラトー領域での平衡圧をいい、ここで「プラトー領域」とは、水素吸蔵合金の金属相 α と水素化物相 β の 2 つの相が共存する組成領域をいう。また、「平衡圧」とは、水素を吸蔵した水素吸蔵合金、及びその水素吸蔵合金周囲の空間の水素ガスとの間で、水素吸蔵合金による水素の吸蔵・放出が平衡に達したときに、水素吸蔵合金周囲の空間が有する水素ガス分圧をいい、水素吸蔵合金の種類・温度によって変化する値である。

【 0 0 1 1 】

以下、本発明の水素貯蔵容器の各部について説明する。

【 0 0 1 2 】

本発明の水素貯蔵容器 1 0 で用いる耐圧容器 2 0 は、特に、マンガン鋼製ボンベ、スチールボンベ、スチールライナーの外側にガラスファイバー強化樹脂を積層したボンベ、アルミライナーの外側にガラスファイバー強化樹脂又はカーボンファイバー強化樹脂を積層したボンベ、樹脂ライナー層の外側にカーボンファイバー強化樹脂層を積層したボンベ、又は樹脂ライナーの外側にカーボンファイバー及びガラスファイバー強化樹脂を積層したボンベが、強度及び安全性に優れることから好ましい。

【 0 0 1 3 】

耐圧容器 20 内に内蔵する水素吸蔵合金 30 は、いかなる水素吸蔵合金も用いることができるが、例えば、ランタン・ニッケル系、ミッシュメタル・ニッケル系、ランタン・ニッケル・アルミニウム系、ミッシュメタル・ニッケル・アルミニウム系、ミッシュメタル・ニッケル・アルミニウム・コバルト系、ミッシュメタル・ニッケル・アルミニウム・マンガン系、ミッシュメタル・ニッケル・マンガン・アルミニウム・コバルト系、カルシウム・ニッケル・ミッシュメタル・アルミニウム系、チタン・鉄系、チタン・鉄・マンガン系、鉄・チタン-鉄チタン酸化物系、チタン・鉄・ニッケル・バナジウム系、チタン・鉄・ニッケル・ジルコニウム系、チタン・コバルト系、チタン・コバルト・鉄・ジルコニウム系、チタン・ニッケル系、チタン・マンガン系、チタン・クロム系、チタン・ジルコニウム・クロム・マンガン系、チタン・クロム・マンガン系、ジルコニウム・チタン・鉄・バナジウム・クロム系、マグネシウム・ニッケル系、ジルコニウム・マンガン系、ジルコニウム・バナジウム系、ジルコニウム・鉄系、カルシウム・ニッケル系、チタン・クロム・バナジウム系、及びチタン・クロム・バナジウム・ニッケル系からなる群から選ばれる合金の 1 種以上を用いることが好ましい。さらに、特開 2002-53926 号公報に記載されている Mg マトリックス中に各種金属超微粒子を分散した水素吸蔵合金粉末を用いることができる。本発明において用いる水素吸蔵合金は、0～80℃でプラトー領域を有するものが特に好ましい。特にランタン・ニッケル系、ミッシュメタル・ニッケル系、チタン・クロム・マンガン系、チタン・クロム・バナジウム系、及びチタン・クロム・バナジウム・ニッケル系の水素吸蔵合金からなる群から選ばれる 1 種以上を用いることが好ましい。

【0014】

本発明の水素貯蔵容器 10 には、いかなる形状の水素吸蔵合金も用いることができるが、粉末を用いると、水素吸蔵合金の表面積を大きくでき、水素吸蔵・放出速度を速くすることができることから特に好ましい。また、水素吸蔵合金は、当初ある程度大きな塊であっても、水素の吸蔵・放出に伴う膨張・収縮によって、徐々に粉体になっていくことが知られている。

【0015】

本発明の水素貯蔵容器 10 内には、水素を吸蔵していない状態で、内容積に対する空隙部 40 の体積の割合（以下、「空隙率」という。）が、60～40%となるように、水素吸蔵合金を内蔵させることが好ましい。空隙率をこれより小さくすると、水素吸蔵合金が水素を吸蔵したときに膨張することにより、水素貯蔵容器に部分的に大きな圧力が加わるおそれが生じ、一方、空隙率をこれより大きくすると、貯蔵できる水素の量が低下するため好ましくない。

【0016】

本発明の水素貯蔵容器 10 に水素を貯蔵する場合、水素貯蔵容器内に水素ガスを充填し、水素貯蔵容器内に内蔵された水素吸蔵合金 30 に水素を吸蔵させるが、水素吸蔵のためには圧縮水素を用いることが好ましい。本発明において水素吸蔵時に水素貯蔵容器に導入する圧縮水素は、25MPa 以上が好ましい。圧縮水素を水素貯蔵容器内に導入することによって、水素を吸蔵したときに水素吸蔵合金が有するプラトー平衡圧程度の圧力の水素ガスを用いて水素を吸蔵させる場合に比べ、著しく速い速度で水素吸蔵合金に水素を吸蔵させることができる。

【0017】

本発明においては、水素貯蔵容器内の水素吸蔵合金 30 に水素を吸蔵させ、あわせて水素貯蔵容器内の空隙部 40 に圧縮水素を充填する。水素貯蔵容器 10 に充填する圧縮水素の圧力が高いほど、容器に貯蔵できる水素の量は多くなるが、耐圧性の高い容器は重くなるため、特に車載用に用いる場合は好ましくない。従来の水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器においては、1MPa 以上の水素ガスを充填することは避けられてきたが、本発明の水素貯蔵容器において、充填する圧縮水素は、1MPa～70MPa であることが好ましく、特に 25～50MPa であることが好ましい。この範囲の圧力の圧縮水素を充填できる水素貯蔵容器は、過度に重くならないため車載用に適し、水素貯蔵容器中の水素吸蔵合金の有する、水素吸蔵合金の有する温度における水素ガスのプラトー平衡圧程度の圧力の水素ガスが、水素貯蔵容器空隙部に充填されている場合と比較して、多量の水素を貯蔵することができる。

【0018】

水素吸蔵合金は、水素を吸蔵するときに発熱し、水素を放出するときに吸熱す

る。したがって、水素吸蔵時の水素吸蔵合金の発熱によって水素貯蔵容器を過度に加熱させないため、及び水素放出時の吸熱により水素放出速度を低下させないための手段が一般的に必要である。そのような手段として、熱交換器を用いることや、特開平10-194701号公報に開示されている熱緩衝物質を水素貯蔵容器内に満たす方法等が知られている。本発明の水素貯蔵容器には、熱交換器を取り付けることが好ましく、特に水素貯蔵容器内に熱交換器を設けることが好ましい。

【0019】

さらに、本発明の水素貯蔵容器10には、水素貯蔵容器への水素ガスの充填、水素貯蔵容器からの水素の取り出しのためのバルブ、ジョイント等の機器のほか、安全確保等のための機器等が必要であるが、従来から水素貯蔵容器及び高圧ガスポンプ等に用いられている公知の技術を必要に応じて用いることができる。

【0020】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0021】

【実施例】

内容積1.2Lのマンガン鋼性耐圧容器に、真密度 6 g/cm^3 、嵩密度 2.4 g/cm^3 、かつ、 25°C で1質量%の水素吸蔵能力を有するミッシュメタル系水素吸蔵合金を2.88kg充填して、水素貯蔵容器とした。用いた水素吸蔵合金の真密度に基づいて計算した容器内容積中の占有体積は0.48L、容器内空隙部の体積は0.72Lであり、容器内に占める空隙部の割合は60%である。

【0022】

常温で、上記水素貯蔵容器に水素ガスを導入し、水素吸蔵合金に水素を吸蔵させた。水素吸蔵が終了した後、さらに50MPaの水素ガスを水素貯蔵容器に充填した。

【0023】

水素吸蔵合金に水素を吸蔵させ、容器内空隙部が、この水素吸蔵合金が有する水素ガスとのプラトー平衡圧である0.3MPaの水素圧を有しているときの、

この水素貯蔵容器内の水素貯蔵量に対し、さらにこの水素貯蔵容器に 5 0 M P a の水素ガスを充填した後の水素貯蔵量は、1. 9 4 倍に増加した。

【 0 0 2 4 】

【発明の効果】

水素を吸蔵した水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器において、容器内に存在する空隙部に圧縮水素を充填することによって、水素吸蔵合金による水素吸蔵と合わせて、多量の水素を貯蔵することができる。さらに、本発明の水素貯蔵容器は、水素貯蔵容器内の空隙部を利用して水素貯蔵量を増やすものであるため、水素吸蔵合金量を増加させて水素貯蔵量を増やす方法と比較して、質量をほとんど増加させずに水素貯蔵量を著しく増加させることができるため、軽量化が要求される車載用にも適する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の水素貯蔵容器を概念的に示す縦断面図。

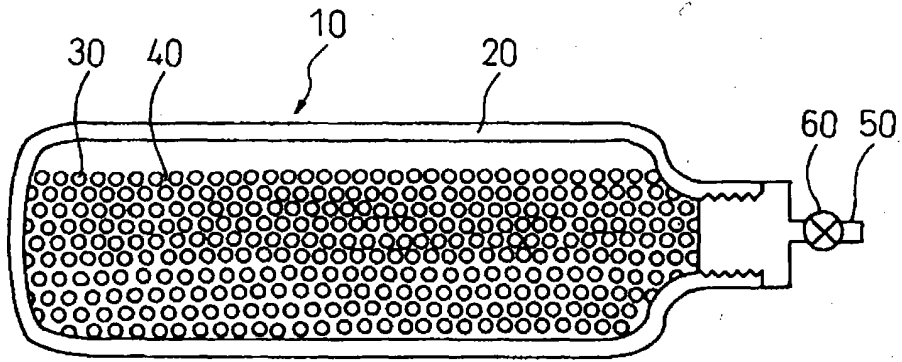
【符号の説明】

- 1 0 …水素貯蔵容器
- 2 0 …耐圧容器
- 3 0 …水素吸蔵合金
- 4 0 …空隙部
- 5 0 …水素出入口
- 6 0 …バルブ

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い水素貯蔵能力を有し、かつ容器の質量が大きくなり、車載用途に適した水素貯蔵容器を提供する。

【解決手段】 水素を吸蔵した水素吸蔵合金を内蔵する水素貯蔵容器において、前記容器内に存在する空隙部に、前記水素貯蔵容器が置かれた温度における前記水素吸蔵合金の有する水素ガスのプラトー平衡圧を超える圧力の水素ガスを充填する。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003207]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名 トヨタ自動車株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003218]

1. 変更年月日 2001年 8月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

氏 名 株式会社豊田自動織機